

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁶

H01M 4/38

H01M 4/24 C22C 19/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98103175.7

[43] 公开日 1999 年 2 月 10 日

[11] 公开号 CN 1207590A

[22] 申请日 98.6.17 [21] 申请号 98103175.7

[30] 优先权

[32] 97.6.17 [33] JP [31] 160276/97

[32] 97.9.18 [33] JP [31] 253872/97

[32] 97.11.28 [33] JP [31] 344436/97

[32] 98.1.9 [33] JP [31] 2994/98

[32] 98.3.16 [33] JP [31] 65349/98

[71] 申请人 株式会社东芝

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 河野龙兴 酒井勋 山本雅秋

神田基 吉田秀纪 川岛史行

泽孝雄 稲叶隆道 稲田周介

林田浩孝 北山浩

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期

权利要求书 10 页 说明书 110 页 附图页数 4 页

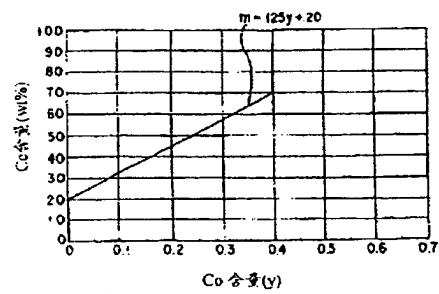
[54] 发明名称 储氢合金以及二次电池

[57] 摘要

提供一种储氢合金，它含有用铸造或烧结方法生产的合金块或这种合金块的粉末产物，且所述合金块由下述通式(1)表示：

$$(Mg_{1-a-b}R_{1a}M_{1b})Ni_z \quad \dots \quad (1),$$

其中 R₁ 是从稀土元素(包括 Y)中选出的至少一种元素；M₁ 是从负电性大于 Mg 的元素中选出的至少一种元素(除元素 R₁, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn 和 Ni 以外)；且 a, b 和 z 的值分别满足下列条件：0.1 ≤ a ≤ 0.8, 0 < b ≤ 0.9, 1 - a - b > 0, 以及 3 ≤ z ≤ 3.8。



权利要求书

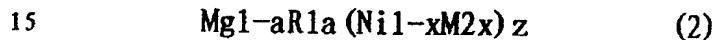
1. 一种储氢合金，它含有用铸造或烧结方法生产的合金块或所述合金块的粉末产物，且所述合金块由下述通式(1)表示：



其中 R1 是从稀土元素(包括 Y)中选出的至少一种元素； M1 是从负电性大于 Mg 的元素中选出的至少一种元素(除元素 R1, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn 和 Ni 以外)；且 a, b 和 z 的值分别满足下列条件： $0.1 \leq a \leq 0.8$, $0 < b \leq 0.9$, $1-a-b > 0$, 以及 $3 \leq z \leq 3.8$ 。

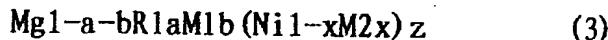
10 2. 如权利要求 1 的储氢合金，其中所述 M1 是从 Al, Ta, V, Nb, Ga, In, Ge, Pb, Mo, Sn, Si, Re, Ag, B, C, P, Ir, Rh, Ru, Os, Pt, Au, Se 和 S 构成的组中选出的至少一种元素。

3. 一种储氢合金，它含有用铸造或烧结方法生产的合金块或所述合金块的粉末产物，且所述合金块由下述通式(2)表示：



其中 R1 是从稀土元素(包括 Y)中选出的至少一种元素； M2 是从 Cr, Mn, Fe, Co, Cu 和 Zn 构成的组中选出的至少一种元素；且 a, x 和 z 的值分别满足下列条件： $0.1 \leq a \leq 0.8$, $0 < x \leq 0.9$, 以及 $3 \leq z \leq 3.8$ 。

20 4. 一种储氢合金，它含有用铸造或烧结方法生产的合金块或所述合金块的粉末产物，且所述合金块由下述通式(3)表示：



其中 R1 是从稀土元素(包括 Y)中选出的至少一种元素； M2 是从 Cr, Mn, Fe, Co, Cu 和 Zn 构成的组中选出的至少一种元素； M1 是从负电性大于 Mg 的元素中选出的至少一种元素(除 R1 的元素, M1 的元素和 Ni 外)；且 a, b, x 和 z 的值分别满足下列条件： $0.1 \leq a \leq 0.8$, $0 < b \leq 0.9$, $1-a-b > 0$, $0 < x \leq 0.9$, 以及 $3 \leq z \leq 3.8$ 。

25 5. 如权利要求 4 的储氢合金，其中所述 M1 是从 Al, Ta, V, Nb, Ga, In, Ge, Pb, Mo, Sn, Si, Re, Ag, B, C, P, Ir, Rh, Ru, Os, Pt, Au, Se 和 S 构成的组中选出的至少一种元素。

30 6. 一种储氢合金，它含有用铸造或烧结方法生产的合金块或所述合金

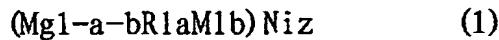
金可能有两相，即 LaNi_5 型晶相和 Ce_2Ni_7 型晶相，于是不可能得到 LaNi_5 型晶相构成的合金。

但是，具有通式(i)表示的成分的这种储氢合金有特定的逆相边界和 LaNi_5 晶体结构，包括含这种储氢合金的负极的金属氧化物氢二次电池带来的问题是，不仅放电容量，而且循环寿命均不能令人满意。

由此，本发明的目的是解决上述镁稀土元素型储氢合金氢太稳定以致难以释放氢的问题，从而提供一种储氢合金，它能容易地实现具有大放电容量的储氢电极。

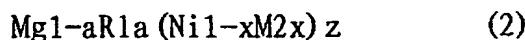
本发明的另一目的是提供一种二次电池，其容量高且充/放电循环寿命极佳。

换句话说，按照本发明，提供一种储氢合金，它含有用铸造或烧结方法生产的合金块或这种合金块的粉末产物，合金块由下述通式(1)表示：



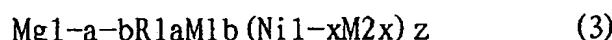
其中 R_1 是从稀土元素(包括 Y)中选出的至少一种元素； M_1 是从负电性大于 Mg 的元素中选出的至少一种元素(除元素 $\text{R}_1, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}$ 和 Ni 以外)；且 a ， b 和 z 的值分别满足下列条件： $0.1 \leq a \leq 0.8$ ， $0 < b \leq 0.9$ ， $1-a-b > 0$ ，以及 $3 \leq z \leq 3.8$ 。

按照本发明，还提供一种储氢合金，它含有用铸造或烧结方法生产的合金块或这种合金块的粉末产物，合金块由下述通式(2)表示：



其中 R_1 是从稀土元素(包括 Y)中选出的至少一种元素； M_2 是从 $\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$ 和 Zn 构成的组中选出的至少一种元素；且 a ， x 和 z 的值分别满足下列条件： $0.1 \leq a \leq 0.8$ ， $0 < x \leq 0.9$ ，以及 $3 \leq z \leq 3.8$ 。

而且，按照本发明，还提供一种储氢合金，它含有用铸造或烧结方法生产的合金块或这种合金块的粉末产物，合金块由下述通式(3)表示：



其中 R_1 是从稀土元素(包括 Y)中选出的至少一种元素； M_2 是从 $\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}$ 和 Zn 构成的组中选出的至少一种元素； M_1 是从负电性大于 Mg 的元素中选出的至少一种元素(除 R_1 的元素， M_1 的元素和 Ni 外)；且 a ， b ， x 和 z 的值分别满足下列条件： $0.1 \leq a \leq 0.8$ ， $0 < b \leq 0.9$ ， $1-a-b > 0$ ，以及 $3 \leq z \leq 3.8$ 。

从表 4 可见, 与比较例 10 至 14 的二次电池相比, 用烧结方法制造的、成分由通式(1)表示的例子 23 - 28 的镍氢二次电池在最大放电容量和充/放电循环寿命两方面均显示出更佳性能。比较例 10 - 12 的二次电池在最大放电容量和充/放电循环寿命两方面均表现出性能差的原因在于, 比较 5 例 10 - 12 的构成负极的储氢合金是 $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_2$ 型合金或 $\text{La}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Ni}_3$ 型合金。另一方面, 虽然比较例 14 的二次电池负极所含储氢合金成分类似于例子 25, 但其放电容量和充/放电循环寿命均比例子 25 差, 因为比较例 14 的储氢合金是用熔化淬冷法制造的。

从表 5 可见, 与比较例 15 和 16 的二次电池相比, 用烧结方法制造的、成分由通式(2)表示的例子 29 - 35 的镍氢二次电池在最大放电容量和充/放电循环寿命两方面均显示出更佳性能。虽然比较例 16 的二次电池负极所含储氢合金成分类似于例子 32, 但其放电容量和充/放电循环寿命均比例子 32 差, 因为比较例 16 的储氢合金是用熔化淬冷法制造的。

从表 6 可见, 与比较例 10 - 12 和 17 - 19 的二次电池相比, 用烧结方法制造的、成分由通式(3)表示的例子 36 - 44 的镍氢二次电池在最大放电容量和充/放电循环寿命两方面均显示出更佳性能。虽然比较例 19 的二次电池负极所含储氢合金成分类似于例子 40, 但其放电容量和充/放电循环寿命均比例子 40 差, 因为比较例 19 的储氢合金是用熔化淬冷法制造的。

20 (例子 45 - 55 和比较例 20 - 21)

称量每一元素以获得下面表 7 所示的成分, 在充有氩气气氛的感应炉中熔化所得成分, 从而制备 13 种合金块。然后, 于 950 °C 温度在氩气气氛中热处理这些块 3 小时。随后, 磨碎合金块以制备颗粒直径 150 μm 或以下的储氢合金粉末。

25 顺便说一句, 表 7 中所示混合稀土(Lm)构成如下: 84 at.% 的 La, 10 at.% 的 Ce, 1 at.% 的 Pr, 5 at.% 的 Nd 和 0.2 at.% 的 Sm; 而混合稀土(Mm)构成如下: 27.5 at.% 的 La, 50.3 at.% 的 Ce, 5.5 at.% 的 Pr, 16.5 at.% 的 Nd 和 0.2 at.% 的 Sm。

然后以 1 : 2 (重量比) 的比例将每一合金粉末与电解铜粉混合, 以 10 30 吨/cm² 的压力压制 1g 所得混合物 5 分钟, 于是得到 13 种丸, 每个直径 12

表 7

成 分	
例子 45	Mg _{0.31} La _{0.69} (Ni _{0.8} Co _{0.1} Al _{0.1}) 3.2
例子 46	Mg _{0.3} La _{0.5} Pr _{0.2} (Ni _{0.8} Mn _{0.15} Si _{0.05}) 3.4
例子 47	Mg _{0.27} La _{0.53} Nd _{0.2} (Ni _{0.8} Mn _{0.1} Co _{0.1}) 3.05
例子 48	Mg _{0.25} La _{0.75} (Ni _{0.85} Co _{0.1} Fe _{0.05}) 3.7
例子 49	Mg _{0.24} La _{0.76} (Ni _{0.8} Mn _{0.15} Ga _{0.05}) 3.65
例子 50	Mg _{0.34} La _{0.66} (Ni _{0.75} Co _{0.1} Mn _{0.1} Al _{0.05}) 3.33
例子 51	Mg _{0.25} La _{0.45} Pr _{0.3} (Ni _{0.68} Co _{0.2} Cu _{0.1} Zn _{0.02}) 3.5
例子 52	Mg _{0.28} La _{0.62} Nd _{0.1} (Ni _{0.84} Cu _{0.1} Sn _{0.05} B _{0.01}) 3.3

(续表)